

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-036390

(43)Date of publication of application : 02.02.2000

(51)Int.Cl. H05B 33/22
C08G 65/00
C08K 5/16
C08K 5/49
C08K 5/55
C08L 71/00
H05B 33/14
// C09K 11/06

(21)Application number : 11-128841

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP
KIDO JUNJI

(22)Date of filing : 10.05.1999

(72)Inventor : KIDO JUNJI
SATO YOSHIHARU
OGATA TOMOYUKI

(30)Priority

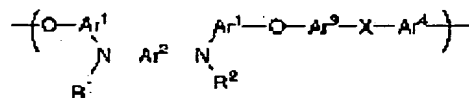
Priority number : 10130339 Priority date : 13.05.1998 Priority country : JP

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

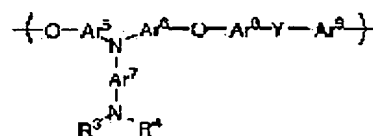
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable low-voltage drive while improving light emitting efficiency, and improve heat resistance by including aromatic diamine-contained polyether having specified weight average molecular weight and the structure and an electron acceptable compound in a hole injection layer.

SOLUTION: Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴, Ar⁵, Ar⁶, Ar⁷, Ar⁸, Ar⁹ means separate divalent aromatic cyclic residue capable of having a substituent group, and R¹, R², R³, R⁴ means aromatic cyclic group capable of having a substituent group or aromatic heterocyclic group, X and Y means direct bonding or connecting group expressed with formula III and having a repetition unit expressed with formulas I, II, and the electron acceptable compound is included in the aromatic diamine contained polyether having 1,000-1,000,000 of weight average molecular weight so as to form a hole injection layer of the light emitting element. Hole is generated by the movement of electric charge so as to improve the electrical conductivity, and electrical bond between the light emitting layer and the positive electrode is improved so that the drive voltage can be set low, and while stability in the case of continuous drive is improved.



I



II



III

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-36390

(P2000-36390A)

(43) 公開日 平成12年2月2日 (2000. 2. 2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	D
			B
C 0 8 G 65/00		C 0 8 G 65/00	
C 0 8 K 5/16		C 0 8 K 5/16	
5/49		5/49	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 17 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-128841
(22) 出願日 平成11年5月10日 (1999. 5. 10)
(31) 優先権主張番号 特願平10-130339
(32) 優先日 平成10年5月13日 (1998. 5. 13)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005968
三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(71) 出願人 597011728
城戸 淳二
奈良県北葛城郡広陵町馬見北9-4-3
(72) 発明者 城戸 淳二
奈良県北葛城郡広陵町馬見北9-4-3
(72) 発明者 佐藤 佳晴
神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(74) 代理人 100086911
弁理士 重野 剛

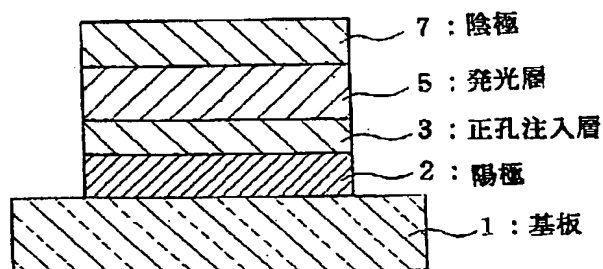
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【要約】

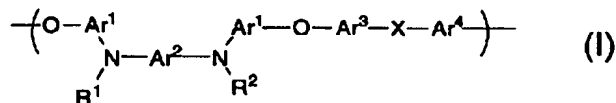
【課題】 低電圧で駆動可能であり、かつ耐熱性に優れた有機電界発光素子を提供する。

【解決手段】 基板1上に、陽極2及び陰極7により挟持された発光層5が形成され、発光層5と陽極2との間に正孔注入層3が形成された有機電界発光素子。正孔注入層3は、特定の構造を有した、重量平均分子量が1,000~1,000,000の芳香族ジアミン含有ポリエーテルと、電子受容性化合物とを含有する。

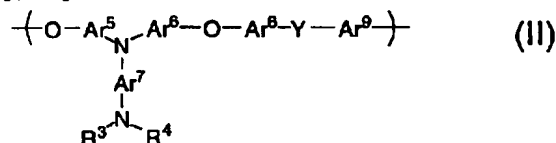


【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、陽極及び陰極により挟持された発光層が形成されると共に、該発光層と陽極との間に正孔注入層が形成された有機電界発光素子において、該正孔注入層が、下記一般式（I）または（II）で表わさ

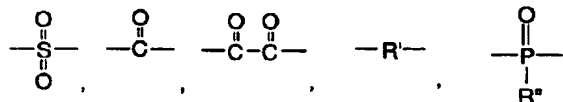


【化2】



（式中、 Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , Ar^4 , Ar^5 , Ar^6 , Ar^7 , Ar^8 , Ar^9 は、各々独立して置換基を有していてもよい2価の芳香族残基を示し、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 は置換基を有していてもよい芳香族環基または芳香族複素環基を示し、 X 及び Y は直接結合、または下記の連結基から選ばれる。）

【化3】



（式中、 R' は置換基を有していてもよいアルキレン基を示し、 R'' はアルキル基または置換基を有していてもよい芳香族環基を示す。）

【請求項2】 前記芳香族ジアミン含有ポリエーテルのイオン化ポテンシャルから前記電子受容性化合物の電子親和力を引いた値が0.7eV以下であり、前記正孔注入

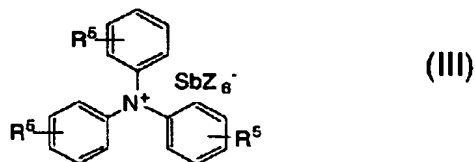
れる繰り返し単位を有し、かつ、重量平均分子量が1,000~1,000,000である芳香族ジアミン含有ポリエーテルと、電子受容性化合物とを含有することを特徴とする有機電界発光素子。

【化1】

層中の該電子受容性化合物の含有量が、該芳香族ジアミン含有ポリエーテルに対して0.1~50重量%の範囲であることを特徴とする請求項1に記載の有機電界発光素子。

【請求項3】 前記電子受容性化合物が、下記一般式（III）で表される化合物の少なくとも1種であることを特徴とする請求項1または2に記載の有機電界発光素子。

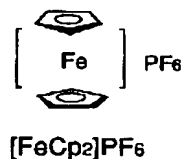
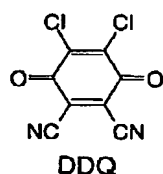
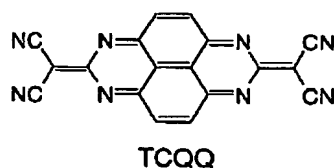
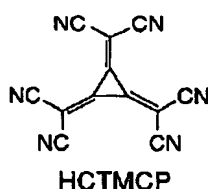
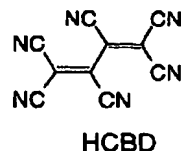
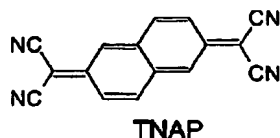
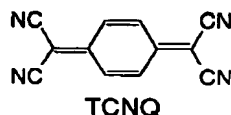
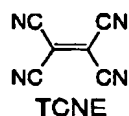
【化4】



（式中、 Z はハロゲン原子を示し、 R^5 は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、シアノ基またはニトロ基を示す。）

【請求項4】 前記電子受容性化合物が、下記化合物群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1または2に記載の有機電界発光素子。

【化5】



【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機電界発光素子に関するものであり、詳しくは、有機化合物から成る発光層に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、薄膜型の電界発光（EL）素子としては、無機材料のII-VI族化合物半導体であるZnS、CaS、SrS等に、発光中心であるMnや希土類元素（Eu、Ce、Tb、Sm等）をドーブしたものが一般的であるが、上記の無機材料から作製したEL素子は、

- 1) 交流駆動が必要（一般に50～1000Hz）、
 - 2) 駆動電圧が高い（一般に200V程度）、
 - 3) フルカラー化が困難で特に青色に問題がある、
 - 4) 周辺駆動回路のコストが高い、
- という問題点を有している。

【0003】しかし、近年、上記問題点の改良のため、有機薄膜を用いたEL素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるため、電極からのキャリア一注入の効率向上を目的として電極の種類最適化を行

い、芳香族ジアミンから成る正孔輸送層と8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体から成る発光層とを設けた有機電界発光素子の開発（Appl. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年）により、従来のアントラセン等の単結晶を用いたEL素子と比較して発光効率の大幅な改善がなされ、実用特性に近づいている。

【0004】上記の様な低分子材料を用いた電界発光素子の他にも、発光層の材料として、ポリ（p-フェニレンビニレン）、ポリ〔2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン〕、ポリ（3-アルキルチオフェン）等の高分子材料を用いた電界発光素子の開発や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に低分子の発光材料と電子移動材料を混合した素子の開発も行われている。

【0005】ところで、有機電界発光素子の最大の課題は、駆動時の寿命であり、駆動時の不安定性の現像としては、発光輝度の低下、定電流駆動時の電圧上昇、非発光部分（ダークスポット）の発生等が挙げられる。これらの不安定性の原因はいくつか存在するが、有機層の薄膜形状の劣化が支配的である。この薄膜形状の劣化は、素子駆動時の発熱による有機非晶質膜の結晶化（または凝集）等に起因すると考えられている。特に、駆動電圧

の上昇については陽極と正孔輸送層のコンタクトが重要である。

【0006】そこで、陽極と正孔輸送層のコンタクトを向上させるために、両層の間に正孔注入層を設け、駆動電圧を低下させることが検討されている。この正孔注入層に用いられる材料に要求される条件としては、陽極とのコンタクトがよく、均一な薄膜が形成でき、熱的に安定、即ち、融点及びガラス転移温度 T_g が高いこと、好ましくは 300°C 以上の融点と 100°C 以上の T_g を有することが要求される。さらに、イオン化ポテンシャルが低く陽極からの正孔注入が容易なこと、正孔移動度が大きいことが挙げられる。

【0007】従来、正孔注入層の材料としても種々のものが検討されており、例えばポルフィリン誘導体やフタロシアニン化合物（特開昭63-295695号公報）、スターバスト型芳香族トリアミン（特開平4-308688号公報）、ヒドラゾン化合物（特開平4-320483号公報）、アルコキシ置換の芳香族ジアミン誘導体（特開平4-220995号公報）、 p -(9-アントリル)- N,N -ジ- p -トリルアニリン、ポリチエニレンビニレンやポリ- p -フェニレンビニレン、ポリアニリン等の有機化合物や、スパッタ・カーボン膜や、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、モリブデン酸化物等の金属酸化物などが報告されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、陽極と正孔輸送層との間に正孔注入層を挿入する方法において、ポルフィリン誘導体やフタロシアニン化合物を正孔注入層として用いた場合、これらの膜自体による光吸収のためにスペクトルが変化したり、外観上着色して透明でなくなるという問題がある。

【0009】スターバスト型芳香族トリアミン、ヒドラゾン化合物、アルコキシ置換の芳香族ジアミン誘導体、 p -(9-アントリル)- N,N -ジ- p -トリルアニリン等では、イオン化ポテンシャルが低く透明性がよいという利点はあるものの、ガラス転移点や融点が低いために耐熱性に劣り、連続駆動時の局所加熱に対する安定性が悪く、輝度低下や電圧上昇が問題になる。

【0010】一方、ポリチエニレンビニレン、ポリ- p -フェニレンビニレン、ポリアニリン等のポリマー系材料では、駆動電圧の低電圧化と駆動寿命の改善に関する報告はない。

【0011】有機電界発光素子の駆動時における電圧が高いこと、そして、耐熱性を含めた安定性が低いことは、ファクシミリ、複写機、液晶ディスプレイのバックライト等の光源としては大きな問題であり、特にフルカラーフラットパネル・ディスプレイ等の表示素子としても望ましくない。

【0012】従って、本発明は、低電圧、高発光効率で駆動させることができ、かつ良好な耐熱性を有し、長期

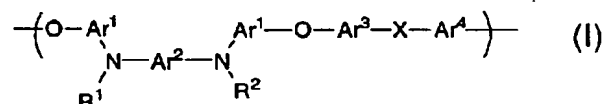
間に互って安定な発光特性を維持することができる有機電界発光素子を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の有機電界発光素子は、基板上に、陽極及び陰極により挟持された発光層が形成されると共に、該発光層と陽極との間に正孔注入層が形成された有機電界発光素子において、該正孔注入層が、下記一般式（I）または（II）で表わされる繰返し単位を有し、かつ、重量平均分子量が1,000~1,000,000である芳香族ジアミン含有ポリエーテルと、電子受容性化合物とを含有することを特徴とする。

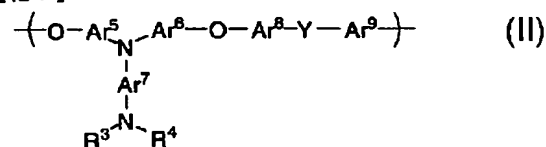
【0014】

【化6】



【0015】

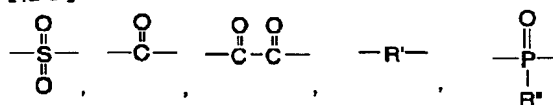
【化7】



【0016】（式中、 Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , Ar^4 , Ar^5 , Ar^6 , Ar^7 , Ar^8 , Ar^9 は、各々独立して置換基を有していてもよい2価の芳香族環残基を示し、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 は置換基を有していてもよい芳香族環基または芳香族複素環基を示し、 X 及び Y は直接結合、または下記の連結基から選ばれる。）

【0017】

【化8】



【0018】（式中、 R' は置換基を有していてもよいアルキレン基を示し、 R'' はアルキル基または置換基を有していてもよい芳香族環基を示す。）

即ち、本発明者らは、従来の問題点を解決し、高温において安定な発光特性を維持できる有機電界発光素子を提供するべく鋭意検討した結果、基板上に、陽極及び陰極により挟持された発光層を有する有機電界発光素子において、陽極と発光層との間に、電子受容性化合物を含有し、かつ、高い T_g を有する芳香族ジアミン含有ポリエーテルからなる正孔注入層を設けることで、上記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0019】本発明においては、正孔注入層に、 100°C 以上の T_g を有する芳香族ジアミン含有ポリエーテルと電

子受容性化合物を混合して用いることで、素子の発光特性と耐熱性を同時に改善することを可能とした。即ち、電子供与性の芳香族ジアミン含有ポリエーテルに電子受容性化合物を混合することにより、電荷移動が起こり、結果としてフリーキャリアである正孔が生成し、正孔注入層の電気電導度が高くなる。発光層と陽極との電氣的接合が、本発明による正孔注入層を設けることで改善され、駆動電圧が低下すると同時に連続駆動時の安定性も向上する。また、100℃以上のガラス転移温度を有する芳香族ジアミン含有ポリエーテルを正孔注入層の母体とすることにより、素子の耐熱性も大きく改善される。本発明で用いる芳香族ジアミン含有ポリエーテルのガラス転移温度は特に120℃以上、とりわけ150℃以上であるこ

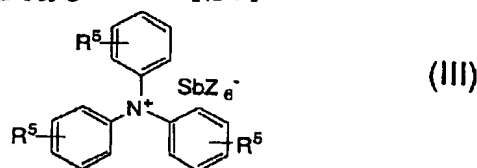
とが好ましい。

【0020】本発明において、正孔注入層の芳香族ジアミン含有ポリエーテルのイオン化ポテンシャルから電子受容性化合物の電子親和力を引いた値は0.7eV以下であることが好ましく、また、正孔注入層中の電子受容性化合物の含有量は、芳香族ジアミン含有ポリエーテルに対して0.1~50重量%の範囲であることが好ましい。

【0021】本発明において、電子受容性化合物は、下記一般式(III)で表される化合物或いは、下記化合物群から選ばれる化合物の少なくとも1種であることが好ましい。

【0022】

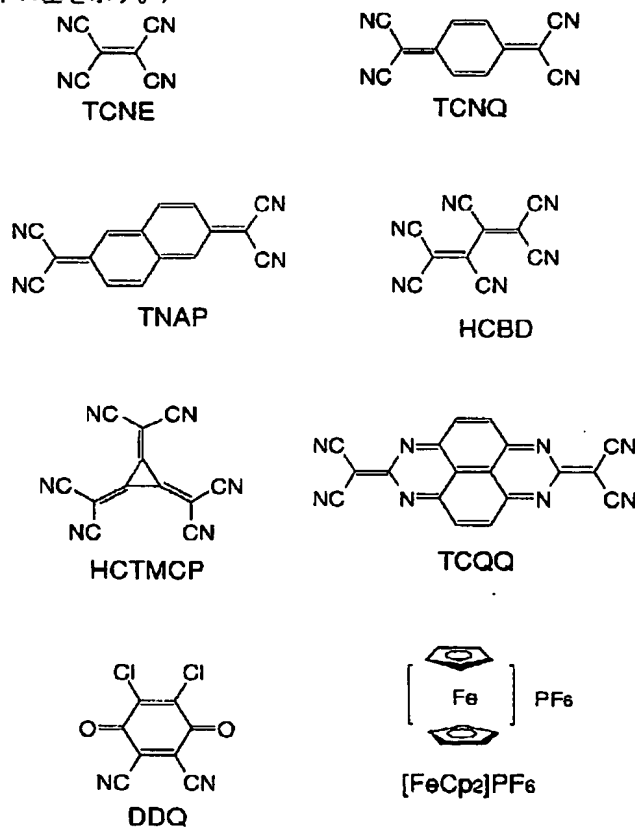
【化9】



【0023】(式中、Zはハロゲン原子を示し、R5は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、シアノ基またはニトロ基を示す。)

【0024】

【化10】



AgBF₄

【0025】

【発明の実施の形態】以下に図面を参照して本発明の有機電界発光素子の実施の形態を詳細に説明する。

【0026】図1～3は本発明の有機電界発光素子の実施の形態を示す模式的な断面図であり、1は基板、2は陽極、3は正孔注入層、4は正孔輸送層、5は発光層、6は電子輸送層、7は陰極を各々表わす。

【0027】基板1は有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられる。特にガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂の板が好ましい。合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留意する必要がある。基板のガスバリア性が低すぎると、基板を通過する外気により有機電界発光素子が劣化することがあるので好ましくない。このため、合成樹脂基板のどちらか片側もしくは両側に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を確保する方法も好ましい方法の一つである。

【0028】基板1上には陽極2が設けられる。陽極2は正孔注入層3への正孔注入の役割を果たすものである。この陽極2は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウム及び／またはスズの酸化物などの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック等により構成される。陽極2の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われることが多い。また、銀などの金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子等を適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板1上に塗布することにより陽極2を形成することもできる。陽極2は異なる物質で積層して形成することも可能である。陽極2の厚みは、必要とする透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率を、通常60%以上、好ましくは80%以上とすることが望ましく、この場合、厚みは、通常10～1000nm、好ましくは20～500nm程度である。不透明でよい場合は陽極2は基板1と同一でもよい。また、上記の陽極2の上に異なる導電材料を積層することも可能である。

【0029】本発明では、図1～3の素子構造においては、陽極2の上に正孔注入層3が設けられる。この正孔注入層3に用いられる材料に要求される条件としては、陽極2からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが挙げられる。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。上記の一般的な要求条件以外に、車載表示用の応用を考えた場合、さらに100℃以上の耐熱性が要求される。

【0030】本発明の有機電界発光素子は、正孔注入層

が、前記一般式(Ⅰ)または(Ⅱ)で表わされる繰り返し単位を有する、重量平均分子量1,000～1,000,000の芳香族ジアミン含有ポリエーテルと、電子受容性化合物を含有することを特徴とする。

【0031】本発明においては、この100℃以上のT_gを有する芳香族ジアミン含有ポリエーテルと電子受容性化合物を混合して用いることで、素子の発光特性と耐熱性を同時に改善することを可能とした。即ち、電子供与性の芳香族ジアミン含有ポリエーテルに電子受容性化合物を混合することにより、電荷移動が起こり、結果としてフリーキャリアである正孔が生成し、正孔注入層の電気導度が高くなる。このため、このような正孔注入層を設けることで、発光層と陽極との電気的接合が改善され、駆動電圧が低下すると同時に連続駆動時の安定性も向上する。また、100℃以上のガラス転移温度を有する芳香族ジアミン含有ポリエーテルを正孔注入層の母体とすることにより、素子の耐熱性も大きく改善される。本発明で用いる芳香族ジアミン含有ポリエーテルのガラス転移温度は特に120℃以上、とりわけ150℃以上であることが好ましい。

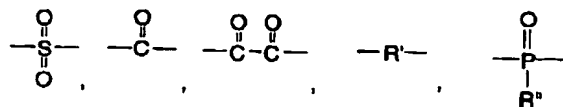
【0032】前記一般式(Ⅰ)および(Ⅱ)において、Ar¹～Ar⁹は、好ましくは、各々独立して置換基を有していてもよい2価のベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ビフェニルであり、前記置換基としてはハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基が挙げられる。前記置換基としては、好ましくは炭素数1～3のアルキル基が、特に好ましくはメチル基が挙げられる。

【0033】R¹～R⁴は、好ましくは、各々独立して置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピリジル基、トリアジル基、ピラジル基、キノキサリル基、チエニル基、ビフェニル基であり、前記置換基としてはハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基が挙げられる。

【0034】X及びYは直接結合または以下に示す連結基から選ばれる。

【0035】

【化11】



【0036】上記連結基において、R' は、好ましくはメチレン基、ジメチルメチレン基、エチレン基、プロピレン基であり、R'' は、好ましくはメチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；フェニル基、ナフチル基、アントリル基、トリル基等の芳香族環基である。

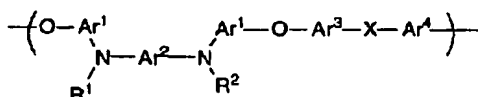
【0037】前記一般式（I）及び（II）で表される化





合物は、例えば、城戸らの方法（Polymers for Advanced Technologies, 7巻, 31頁, 1996年；特開平9-188756号公報）に開示されている経路で合成される。

【0038】前記一般式（I）で表される、本発明の芳香族ジアミン含有ポリエーテルが有する繰返し単位の好ましい具体例を表1～表3に示すが、これらに限定するものではない。

【0039】

【表1】



番号	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	R ¹	R ²	X
(I-1)							直接結合
(I-2)							直接結合
(I-3)							直接結合
(I-4)							直接結合
(I-5)							
(I-6)							
(I-7)							
(I-8)							

【0040】

【表2】

番号	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	R ¹	R ²	X
(I-9)							
(I-10)							
(I-11)							
(I-12)							
(I-13)							
(I-14)							
(I-15)							
(I-16)							

【0041】

【表3】

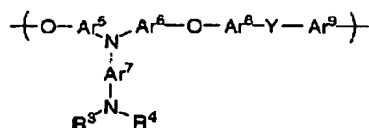
番号	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	R ¹	R ²	X
(I-17)							
(I-18)							
(I-19)							
(I-20)							
(I-21)							
(I-22)							
(I-23)							
(I-24)							
(I-25)							

【0042】また、前記一般式 (II) で表される、本発明の芳香族ジアミン含有ポリエーテルが有する繰返し単位の好ましい具体例を表4、表5に示すが、これらに

限定するものではない。

【0043】

【表4】



番号	Ar ³	Ar ⁶	Ar ⁷	Ar ⁸	Ar ⁹	R ³	R ⁴	X
(II-1)								直接結合
(II-2)								直接結合
(II-3)								
(II-4)								
(II-5)								
(II-6)								
(II-7)								
(II-8)								

【0044】

【表5】

番号	Ar ³	Ar ⁶	Ar ⁷	Ar ⁸	Ar ⁹	R ³	R ⁴	X
(II-9)								
(II-10)								
(II-11)								
(II-12)								
(II-13)								
(II-14)								
(II-15)								
(II-16)								
(II-17)								

【0045】 上述の芳香族ジアミン含有ポリエーテルと組み合わせて用いる電子受容性化合物としては、該芳香族ジアミン含有ポリエーテルとの間で電荷移動を起こすものであればよいが、本発明者が鋭意検討した結果、芳香族ジアミン含有ポリエーテルのイオン化ポテンシャル：

IP（ポリエーテル）と、電子受容性化合物（アクセプタ）の電子親和力：EA（アクセプタ）の2つの物性値が、

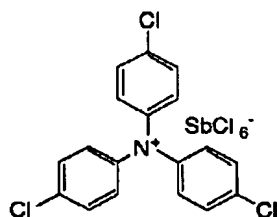
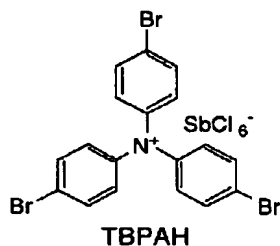
IP（ポリエーテル）－EA（アクセプタ）≤ 0.7 eV の関係式で表される場合に本発明の目的に有効であるこ

とを見出した。

【0046】このことを図4のエネルギー準位図を用いて説明する。一般に、イオン化ポテンシャル及び電子親和力は真空準位を基準として決定される。イオン化ポテンシャルは物質のHOMO（最高被占分子軌道）レベルにある電子を真空準位に放出するのに必要なエネルギーで定義され、電子親和力は真空準位にある電子が物質のLUMO（最低空分子軌道）レベルに落ちて安定化するエネルギーで定義される。本発明において、図4に示す芳香族ジアミン含有ポリエーテルのHOMOレベルのイオン化ポテンシャルと、電子受容性化合物のLUMOレベルの電子親和力の差が0.7eV以下であることが好ましい。イオン化ポテンシャルは光電子分光法で直接測定されるか、電気化学的に測定した酸化電位を基準電極に対して補正しても求められる。後者の方法の場合は、例えば、飽和甘コウ電極（SCE）を基準電極として用いたとき、

イオン化ポテンシャル＝酸化電位（vs. SCE）+4.3 eVで表される（“Molecular Semiconductors”, Springer-Verlag, 1985年、98頁）。電子親和力は、上述のイオン化ポテンシャルから光学的バンドギャップを差し引いて求められるか、電気化学的な還元電位から上記の式で同様に求められる。

【0047】前記イオン化ポテンシャルと電子親和力の関係式は、酸化電位と還元電位を用いて、ポリエーテルの酸化電位－アクセプタの還元電位 ≤ 0.7 eVと表現することもできる。



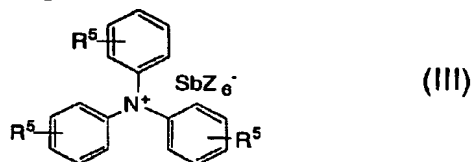
【0054】電子受容性化合物の他の好ましい例を、以下に省略名とともに示す。

【0048】正孔注入層中の電子受容性化合物の芳香族ジアミン含有ポリエーテルに対する含有量は、通常0.1～50重量%、特に1～30重量%の範囲にあることが好ましい。

【0049】電子受容性化合物としては、上記の関係を満たすものであれば特に限定はされないが、好ましくは、以下に示す一般式（III）で表される化合物から選ばれる。

【0050】

【化12】

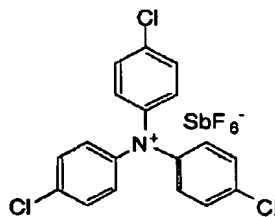
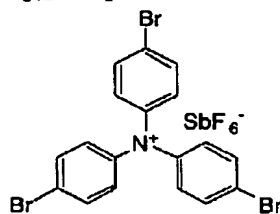


【0051】上記一般式（III）において、Zは好ましくは塩素、フッ素、臭素等のハロゲン原子であり、R⁵は好ましくは、水素原子；塩素、フッ素、臭素等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；トリフルロメチル基等のハロアルキル基；シアノ基；ニトロ基である。置換位置は中心窒素原子に対してオルト位、メタ位、パラ位のいずれでもよい。

【0052】前記一般式（III）で表される電子受容性化合物の具体例としては、以下に示す化合物が挙げられる。

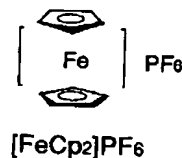
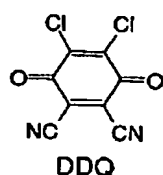
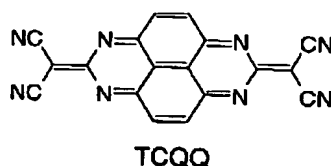
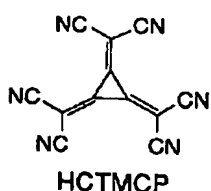
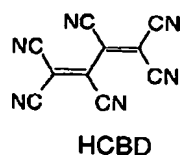
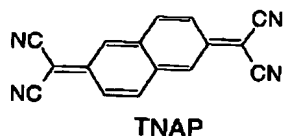
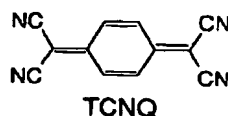
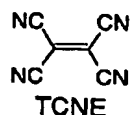
【0053】

【化13】



【0055】

【化14】



【0056】本発明において、芳香族ジアミン含有ポリエーテルと電子受容性化合物とを含有する正孔注入層3は通常塗布法により前記陽極2上に形成される。例えば、前記一般式(I)または(II)で表されるポリエーテルと電子受容性化合物の所定量に、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤等を添加し、溶解して塗布溶液を調製し、スピンコート法やディップコート法などの方法により陽極2上に塗布し、乾燥して正孔注入層3を形成する。

【0057】このようにして形成される正孔注入層3の膜厚は、通常5~1000 nm、好ましくは10~500 nmである。

【0058】正孔注入層3の上には発光層5が設けられる。発光層5は、電界を与えられた電極間において陰極7から注入された電子と正孔注入層3から輸送された正孔を効率よく再結合し、かつ、再結合により効率よく発光する材料から形成される。

【0059】このような条件を満たす材料としては、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体(特開昭59-194393号公報)、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体(特開平6-322362号公報)、ビスチリルベンゼン誘導体(特開平1-245087号公

報、同2-222484号公報)、ビスチリルアレーン誘導体(特開平2-247278号公報)、(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾールの金属錯体(特開平8-315983号公報)、シロール誘導体等が挙げられる。これらの発光層材料は、通常は真空蒸着法により正孔注入層3上に積層形成される。

【0060】素子の発光効率を向上させるとともに発光色を変える目的で、例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザ用蛍光色素をドープすること(J. Appl. Phys., 65巻, 3610頁, 1989年)等が行われている。この方法の利点は、

- 1) 高効率の蛍光色素により発光効率が向上、
 - 2) 蛍光色素の選択により発光波長が可変、
 - 3) 濃度消光を起こす蛍光色素も使用可能、
 - 4) 薄膜性のわるい蛍光色素も使用可能、
- 等が挙げられる。

【0061】素子の駆動寿命を改善する目的においても、前記発光層材料をホスト材料として、蛍光色素をドープすることは有効である。例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体をホスト材料として、ルブレンに代表されるナフタセン誘導体(特開

平4-335087号公報)、キナクリドン誘導体(特開平5-70773号公報)、ペリレン等の縮合多環芳香族環(特開平5-198377号公報)を、ホスト材料に対して0.1~10重量%ドーブすることにより、素子の発光特性、特に駆動安定性を大きく向上させることができる。発光層のホスト材料に上記ナフタセン誘導体、キナクリドン誘導体、ペリレン等の蛍光色素をドーブする方法としては、共蒸着による方法と蒸着源を予め所定の濃度で混合しておく方法がある。

【0062】高分子系の発光層材料としては、先に挙げたポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリ[2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン]、ポリ(3-アルキルチオフェン)等の高分子材料や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に発光材料と電子移動材料を混合した系等が挙げられる。これらの材料は正孔注入層と同様にスピンコートやディップコート等の方法により正孔注入層3上に塗布して薄膜形成されるこのようにして形成される発光層5の膜厚は、通常10~200 nm、好ましくは30~100 nmである。

【0063】素子の発光特性を向上させるために、図2に示すように、正孔輸送層4を正孔注入層3と発光層5との間に設けたり、さらには、図3に示す様に電子輸送層6を発光層5と陰極7との間に設けるなど機能分離型にすることが行われる。

【0064】図2及び図3の機能分離型素子において、正孔輸送層4の材料としては、正孔注入層3からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。

【0065】このような正孔輸送材料としては、例えば、1,1'-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン等の3級芳香族アミノユニットを連結した芳香族ジアミン化合物(特開昭59-194393号公報)、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N'-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族アミン(特開平5-234681号公報)、トリフェニルベンゼンの誘導体でスターバースト構造を有する芳香族トリアミン(米国特許第4,923,774号)、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)ビフェニル-4,4'-ジアミン等の芳香族ジアミン(米国特許第4,764,625号)、分子全体として立体的に非対称なトリフェニルアミン誘導体(特開平4-129271号公報)、ピレニル基に芳香族ジアミノ基が複数個置換した化合物(特開平4-175395号公報)、エチレン基で3級芳香族アミノユニットを連結した芳香族ジアミン(特開平4-264189号公報)、ステリル構造を有する芳香族ジアミン(特開平4-290851号公報)、チオ

フェン基で芳香族3級アミノユニットを連結したもの(特開平4-304466号公報)、スターバースト型芳香族トリアミン(特開平4-308688号公報)、ベンジルフェニル化合物(特開平4-364153号公報)、フルオレン基で3級アミンを連結したもの(特開平5-25473号公報)、トリアミン化合物(特開平5-239455号公報)、ビスジピリジルアミノビフェニル(特開平5-320634号公報)、N,N,N'-トリフェニルアミン誘導体(特開平6-1972号公報)、フェノキサジン構造を有する芳香族ジアミン(特開平7-138562号公報)、ジアミノフェニルフェナントリジン誘導体(特開平7-252474号公報)、シラザン化合物(米国特許第4,950,950号公報)、シラミン誘導体(特開平6-49079号公報)、ホスファミン誘導体(特開平6-25659号公報)等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、2種以上を混合して用いてもよい。

【0066】上記の化合物以外に、正孔輸送層4の材料としては、ポリビニルカルバゾールやポリシラン、ポリフォスファゼン(特開平5-310949号公報)、ポリアミド(特開平5-310949号公報)、ポリビニルトリフェニルアミン(特開平7-53953号公報)、トリフェニルアミン骨格を有する高分子(特開平4-133065号公報)、芳香族アミンを含有するポリメタクリレート等の高分子材料が挙げられる。

【0067】正孔輸送層4は上記の正孔輸送材料を塗布法あるいは真空蒸着法により前記正孔注入層3上に積層することにより形成される。

【0068】塗布法の場合は、正孔輸送材料の1種または2種以上に、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤とを添加し、溶解して塗布溶液を調製し、スピンコート法などの方法により正孔注入層3上に塗布し、乾燥して正孔輸送層4を形成する。ここで、バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、通常50重量%以下が好ましい。

【0069】真空蒸着法の場合には、正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで 10^{-4} Pa程度にまで排気した後、ルツボを加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、ルツボと向き合せて置かれた、陽極2および正孔注入層3が形成された基板1上に正孔輸送層4を形成する。

【0070】このようにして形成される正孔輸送層4の膜厚は、通常10~300nm、好ましくは30~100nmである。このように薄い膜を一様に形成するためには、一般に真空蒸着法がよく用いられる。

【0071】また、この電子輸送層6に用いられる化合物には、陰極からの電子注入が容易で、電子の輸送能力がさらに大きいことが要求される。このような電子輸送

材料としては、既に発光層材料として挙げた8-ヒドロキシキノリンのアルミ錯体、オキサジアゾール誘導体 (Appl. Phys. Lett., 55巻, 1489頁, 1989年) やそれらをポリメタクリル酸メチル (PMMA) 等の樹脂に分散した系、フェナントリン誘導体 (特開平5-331459号公報)、2-*t*-ブチル-9, 10-*N*, *N'*-ジシアノアントラキノンジイミン、*n*型水素化非晶質炭化シリコン、*n*型硫化亜鉛、*n*型セレン化亜鉛等が挙げられる。電子輸送層6の膜厚は、通常5~200nm、好ましくは10~100 nmである。

【0072】陰極7は、発光層5に電子を注入する役割を果たす。陰極7として用いられる材料は、前記陽極2に使用される材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行なうには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属またはそれらの合金が用いられる。具体例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、アルミニウム-リチウム合金等の低仕事関数合金電極が挙げられる。

【0073】陰極7の膜厚は通常、陽極2と同様である。低仕事関数金属から成る陰極を保護する目的で、この上にさらに、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層することは素子の安定性を増す上で有効である。この目的のために、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が使われる。

【0074】さらに、陰極7と発光層5または電子輸送層6の界面にLiF、MgF₂、Li₂O等の極薄絶縁膜 (0.1~5nm) を挿入することも、素子の効率を向上させる有効な方法である (Appl. Phys. Lett., 70巻, 152頁, 1997年; 特開平10-74586号公報; IEEE Trans. Electron. Devices, 44巻, 1245頁, 1997年)。

【0075】図1~3は、本発明で採用される素子構造の一例であって、本発明は何ら図示のものに限定されるものではない。例えば、図1とは逆の構造、即ち、基板1上に陰極7、発光層5、正孔注入層3、陽極2の順に

積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に本発明の有機電界発光素子を設けることも可能である。同様に、図2及び図3に示したものについても、前記各構成層を逆の構造に積層することも可能である。

【0076】

【実施例】次に、本発明を実施例、比較実施例、実施例及び比較例によって更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

【0077】実験例1

ガラス基板を、アセトンで超音波洗浄、純水で水洗、イソプロピルアルコールで超音波洗浄、乾燥窒素で乾燥、UV/オゾン洗浄を行った後、既述の方法により合成した芳香族ジアミン含有ポリエーテル (表1の番号 (I-1)) に示す繰り返し単位100%からなる; 重量平均分子量9300; ガラス転移温度 190°C) を下記の条件で、上記ガラス基板上にスピンコートした。

【0078】

溶媒 1,2-ジクロロエタン
塗布液濃度 30 [mg/ml]
スピナ回転数 2500 [rpm]
スピナ回転時間 25 [秒]
乾燥条件 90分間-自然乾燥
上記のスピンコートにより30nmの膜厚の均一な薄膜が形成された。この薄膜試料のイオン化ポテンシャルを理研計器 (株) 製の紫外線電子分析装置 (AC-1) を用いて測定したところ、5.23eVの値を示した。

【0079】還元電位が報告されているいくつかの電子受容性化合物について、電子親和力を表6に示す。また、上記芳香族ジアミン含有ポリエーテルのイオン化ポテンシャルとの差を表6に併記する。

【0080】

【表6】

	還元電位 [V vs. SCE]	電子親和力 [eV]	イオン化ポテンシャル -電子親和力 [eV]
C60	-0.44	3.86	1.37
p-クロラニル	-0.01	4.29	0.94
TCNQ	0.19	4.49	0.74
DDQ	0.51	4.81	0.52
TBPAH	1.06	5.36	-0.13

TCNQ: 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane

DDQ: 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone

TBPAH: Tris(4-bromophenyl)aminium hexachloroantimonate

1) に示す繰り返し単位100%からなる) に電子受容性化合物のDDQを混合し、下記条件で、実験例1と同様にしてガラス基板上にスピコートした。

【0082】

溶媒 1,2-ジクロロエタン

I-1 30mg

DDQ 2mg

塗布液濃度 30 [mg/ml]

スピナ回転数 2500 [rpm]

スピナ回転時間 25 [秒]

乾燥条件 90分間—自然乾燥

上記のスピコートにより30nmの膜厚の均一な、DDQを6重量%含む薄膜が形成された。この薄膜試料の可視部分の吸収スペクトルを測定した結果を図5に示す。図5に示す如く、可視光領域において透明な膜が得られた。

【0083】実験例3

芳香族ジアミン含有ポリエーテルとして、既述の方法により合成した芳香族ジアミン含有ポリエーテル(表3の番号(I-23)に示す繰り返し単位100%からなる; 重量平均分子量25100; ガラス転移温度183°C)を用いたこと以外は実験例1と同様にしてガラス基板上にスピコートを行い、40nmの膜厚の均一な薄膜を形成した。この薄膜試料のイオン化ポテンシャルを測定したところ、5.12eVの値を示した。

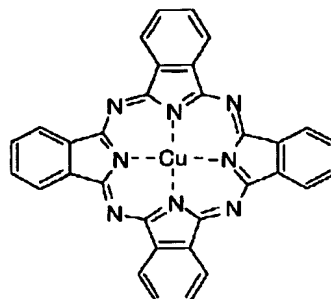
【0084】従って、この(I-23)からなる芳香族ジアミン含有ポリエーテルのイオン化ポテンシャルと電子受容性化合物であるTBPAAHの電子親和力との差は-0.24eVであることが確認された。

【0085】比較実験例1

実験例1と同様にして洗浄したガラス基板を真空蒸着装置内に設置した。上記装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空度が 2×10^{-6} Torr (約 2.7×10^{-4} Pa) 以下になるまで液体窒素トラップを備えた油拡散ポンプを用いて排気した。上記装置内に配置されたモリブデンボートに入れた、下記構造式で示される銅フタロシアニンを加熱して蒸着を行った。蒸着時の真空度は 2×10^{-6} Torr (約 2.7×10^{-4} Pa) で、蒸着速度 0.2nm/秒で膜厚30nmの膜を成膜した。

【0086】

【化15】



【0087】この薄膜試料の可視部分の透過スペクトルを図5に示す。図5に示す如く、550~700nmにおいて吸収があり、この膜はフルカラー表示への適用には問題がある。

【0088】実施例1

図2に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。

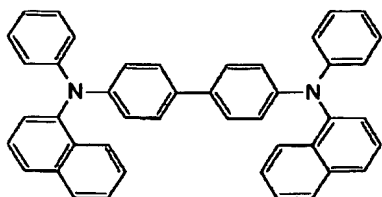
【0089】ガラス基板上にインジウム・スズ酸化物(ITO)透明導電膜を120nm堆積したもの(ジオマテック社製; 電子ビーム成膜品; シート抵抗15Ω)を通常のフォトリソグラフィ技術と塩酸エッチングを用いて2mm幅のストライプにパターニングして陽極2を形成した。パターン形成したITO基板を、アセトンによる超音波洗浄、純水による水洗、イソプロピルアルコールによる超音波洗浄の順で洗浄後、窒素ブローで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行った。

【0090】このITOガラス基板上に、芳香族ジアミン含有ポリエーテル(表1の番号(I-1)に示す繰り返し単位100%からなる)とDDQとの混合物を実験例2と同一条件でスピコートし、27nmの膜厚の均一な薄膜形状を有する正孔注入層3を形成した。

【0091】次に、上記正孔注入層3を塗布成膜した基板1を真空蒸着装置内に設置した。上記装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空度が 2×10^{-6} Torr (約 2.7×10^{-4} Pa) 以下になるまで液体窒素トラップを備えた油拡散ポンプを用いて排気した。上記装置内に配置されたセラミックるつぽに入れた下記構造式で示される芳香族アミン化合物: 4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルを加熱して蒸着を行った。蒸着時の真空度は 1.3×10^{-6} Torr (約 1.7×10^{-4} Pa)、蒸着速度は0.3nm/秒で、膜厚60nmの膜をポリエーテルからなる正孔注入層3の上に積層して正孔輸送層4を完成させた。

【0092】

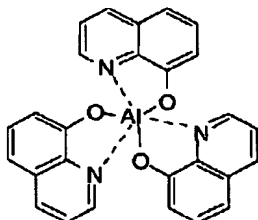
【化16】



【0093】引続き、発光層5の材料として、下記構造式で示されるアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体：Al(C₉H₆NO)₃を正孔輸送層4と同様にして蒸着を行った。この時のアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体のるつぼ温度は275～285℃の範囲で制御し、蒸着時の真空度は 1.1×10^{-6} Torr (約 1.5×10^{-4} Pa)、蒸着速度は0.4nm/秒で、蒸着された発光層の膜厚は75nmであった。

【0094】

【化17】



【0095】なお、上記の正孔輸送層4及び発光層5を真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。

【0096】ここで、発光層5までの蒸着を行った素子を一度前記真空蒸着装置内より大気中に取り出して、陰極蒸着用のマスクとして2mm幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極2のITOストライプとは直交するように素子に密着させて、別の真空蒸着装置内に設置して有機層と同様にして装置内の真空度が 2×10^{-6} Torr (約 2.7×10^{-4} Pa)以下になるまで排気した。その後、陰極7として、まず、フッ化マグネシウム(MgF₂)をモリブデンボートを用いて、蒸着速度0.1nm/秒、真空度 7.0×10^{-6} Torr (約 9.3×10^{-4} Pa)で、0.5nmの膜厚で発光層5の上に成膜した。次に、アルミニウムを同様にモリブデンボートにより加熱して、蒸着速度0.5nm/秒、真空度 1×10^{-5} Torr (約 1.3×10^{-3} Pa)で膜厚40nmのアルミニウム層を形成した。さらに、その上に、陰極の導電性を高

めるために銅を、同様にモリブデンボートにより加熱して、蒸着速度0.5nm/秒、真空度 1×10^{-5} Torr (約 1.3×10^{-3} Pa)で膜厚40nmの銅層を形成して陰極7を完成させた。以上の3層型陰極7の蒸着時の基板温度は室温に保持した。

【0097】以上のようにして、2mm×2mmのサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の発光特性を表7に示す。表7において、発光輝度は250mA/cm²の電流密度での値、発光効率 $100\text{cd}/\text{m}^2$ での値、輝度/電流は輝度-電流密度特性の傾きを、電圧は $100\text{cd}/\text{m}^2$ での値を各々示す。

【0098】表7より、低電圧で高輝度かつ高発光効率で発光する素子が得られたことが明らかである。

【0099】実施例2

DDQの代わりにTBPAH (tris(4-bromophenyl)ammonium hexachloroantimonate)を用いた他は、実施例1と同様にして図2に示す構造を有する有機電界発光素子を作製した。正孔注入層3に含まれるTBPAHの量は14重量%とした。この素子の発光特性を表7に示す。

【0100】表7より、駆動電圧の低下が達成され、高輝度、高効率の素子が得られたことが明らかである。

【0101】実施例3

正孔注入層を芳香族ジアミン含有ポリエーテル(表3の番号(1-23)に示す繰り返し単位100%からなる)に電子受容性化合物としてTBPAHを9重量%ドープして膜厚40nmで形成したこと以外は実施例2と同様にして有機電界発光素子を作製した。この素子の発光特性を表7に示す。

【0102】表7より、駆動電圧の低下が達成され、高輝度、高効率の素子が得られたことが明らかである。

【0103】比較例1

電子受容性化合物を用いずに正孔注入層3を形成した他は、実施例1と同様にして素子を作製した。この素子の発光特性を表7に示す。

【0104】比較例2

正孔注入層を設けない他は、実施例1と同様にして素子を作製した。この素子の発光特性を表7に示す。

【0105】

【表7】

	発光輝度 [cd/m ²] @250mA/cm ²	発光効率 [lm/W] @100 cd/m ²	輝度/電流 [cd/A]	電圧 [V] @100 cd/m ²
実施例1	9230	1.95	3.7	6.0
実施例2	7380	1.76	2.8	5.4
実施例3	9520	2.62	3.9	4.8
比較例1	9700	1.07	2.8	11.4
比較例2	8930	1.44	3.7	7.7

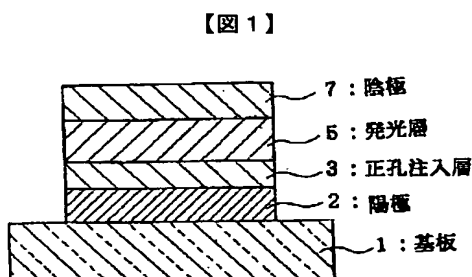
【0106】

【発明の効果】以上詳述した通り、特定の芳香族ジアミン含有ポリエーテルと電子受容性化合物とを含有する正孔注入層を形成した本発明の有機電界発光素子によれば、低電圧での高発光効率駆動が可能で、しかも耐熱性が良好な素子を提供される。

【0107】従って、本発明による有機電界発光素子は、フラットパネル・ディスプレイ（例えばOAコンピュータ用や壁掛けテレビ）や面発光体としての特徴を生かした光源（例えば、複写機的光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源）、表示板、標識灯への応用が考えられ、特に、高耐熱性が要求される車載用表示素子として、その技術的価値は大きいものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機電界発光素子の実施の形態の一例を示す模式的な断面図である。



【図2】本発明の有機電界発光素子の実施の形態の他の例を示す模式的な断面図である。

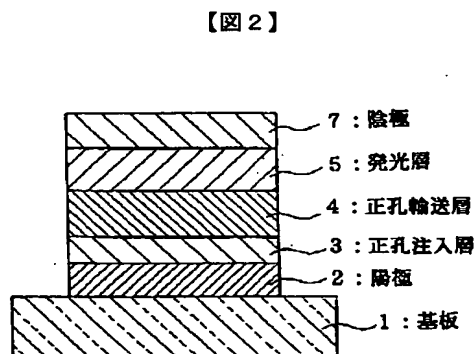
【図3】本発明の有機電界発光素子の実施の形態の別の例を示す模式的な断面図である。

【図4】イオン化ポテンシャルと電子親和力の関係を示したエネルギー準位図である。

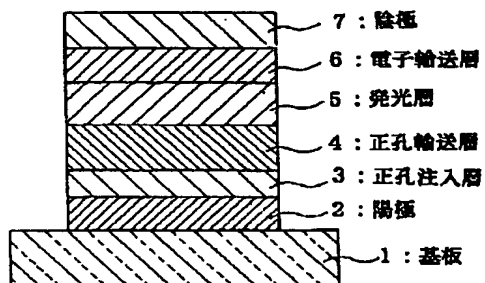
【図5】実験例2及び比較実験例1で形成した薄膜の可視部分における透過スペクトルを示すグラフである。

【符号の説明】

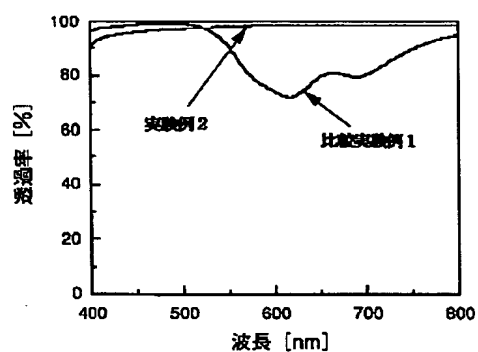
- 1 基板
- 2 陽極
- 3 正孔注入層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 電子輸送層
- 7 陰極



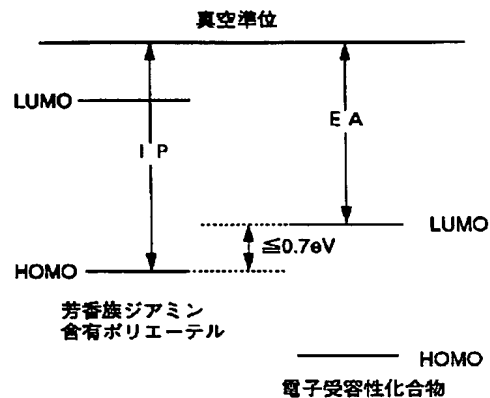
【図 3】



【図 5】



【図 4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 0 8 K 5/55

C 0 8 K 5/55

C 0 8 L 71/00

C 0 8 L 71/00

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

A

// C 0 9 K 11/06

6 8 0

C 0 9 K 11/06

6 8 0

(72) 発明者 緒方 朋行

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.